



(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C07C 45/50	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/07086 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Februar 1997 (27.02.97)
--	----	--

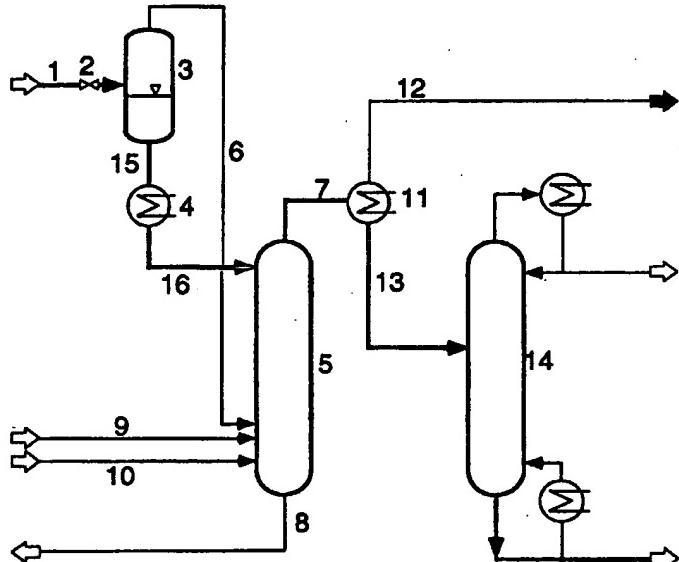
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03665	(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 21. August 1996 (21.08.96)	<p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
(30) Prioritätsdaten: 195 30 698.8 21. August 1995 (21.08.95) DE	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).	
(72) Erfinder; und	
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): BORGEL, Franz [DE/DE]; Martin-Luther-Strasse 28, D-67246 Dirmstein (DE). MÜLLER, Rolf [DE/DE]; Dürkheimer Strasse 6, D-67125 Dannstadt-Schauernheim (DE). KROKOSZINSKI, Roland [DE/DE]; Im Eiertal 4a, D-67273 Weisenheim (DE).	
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	

(54) Title: PROCESS FOR RECYCLING A LIQUID HYDROFORMYLATION DISCHARGE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR AUFGARBEITUNG EINES FLÜSSIGEN HYDROFORMYLIERUNGSAUSTRAGS

(57) Abstract

A process is disclosed for recycling a substantially liquid discharge that contains aldehydes and non-reacted olefins from a hydroformylation reactor in which C₂-C₂₀ olefins or olefin mixtures of various isomers of said olefins are hydroformylated at 50 to 150 °C and 2 to 30 bars with a phosphorated rhodium-catalyst homogeneously dissolved in the reaction medium. The process has the following steps: (a) the liquid and gaseous component-containing hydroformylation discharge, that besides the catalyst substantially contains the hydroformylation product, by-products with a higher boiling temperature than the hydroformylation product, non-reacted olefin, saturated hydrocarbons and non-reacted synthesis gas, is expanded in a flash vessel; (b) pressure and temperature drop during expansion until a liquid phase is produced that substantially contains the catalyst, by-products with a higher boiling point than the hydroformylation product and residual amounts of hydroformylation product and non-reacted olefin, as well as a gaseous phase that contains non-reacted olefin, saturated hydrocarbons and non-reacted synthesis gas; (c) a liquid stream is withdrawn from the thus obtained liquid phase and a gaseous stream is withdrawn from the thus obtained gaseous phase; (d) the liquid stream is heated up to a temperature higher than the temperature in the flash vessel; (e) the heated liquid stream flows as a liquid into the head of a column; (f) the gaseous stream withdrawn from the flash vessel flows into the lower part of said column, in the opposite direction to the liquid stream that flows into the head of said column; (g) a gaseous stream enriched with olefin and hydroformylation product is withdrawn from the column head and further processed; (h) a liquid stream that contains less hydroformylation product and olefin than the liquid stream produced at the column head is withdrawn from the column bottom; and (i) this liquid stream is totally or partially returned to the hydroformylation reactor.



(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Aufarbeitung eines im wesentlichen flüssigen, Aldehyde und nicht umgesetzte Olefine enthaltenden Austrags aus einem Hydroformylierungsreaktor aus der mit Hilfe eines homogen im Reaktionsmedium gelösten phosphorhaltigen Rhodium-Katalysators katalysierten Niederdruckhydroformylierung bei 50 bis 150 °C und 2 bis 30 bar von C₂- bis C₂₀-Olefinen oder Oleingemische, die verschiedene Isomere der betreffenden Olefine enthalten, indem man (a) den flüssige und gasförmige Bestandteile enthaltenden Hydroformylierungsastrag, der außer dem Katalysator im wesentlichen das Hydroformylierungsprodukt, höher als das Hydroformylierungsprodukt siedende Nebenprodukte, nicht umgesetztes Olefin und gesättigte Kohlenwasserstoffe und nicht umgesetztes Synthesegas enthält, in einem Entspannungsgefäß entspannt, (b) bei der Entspannung den Druck und die Temperatur soweit absenkt, daß eine im wesentlichen den Katalysator, höher als das Hydroformylierungsprodukt siedende Nebenprodukte und Restmengen an Hydroformylierungsprodukt und nicht umgesetztem Olefin enthaltende flüssige Phase und eine im wesentlichen das Hydroformylierungsprodukt, nicht umgesetztes Olefin und gesättigte Kohlenwasserstoffe und nicht umgesetztes Synthesegas enthaltende Gasphase entsteht, (c) aus der so erhaltenen flüssigen Phase einen flüssigen Strom und der so erhaltenen Gasphase einen gasförmigen Strom abzieht, (d) den flüssigen Strom anschließend auf eine höhere Temperatur als die im Entspannungsgefäß herrschende Temperatur erhitzt, (e) den erhitzten flüssigen Strom in flüssiger Form in den Kopf einer Kolonne leitet, (f) im unteren Teil dieser Kolonne den aus dem Entspannungsgefäß abgezogenen gasförmigen Strom einleitet und dem im Kopf dieser Kolonne eingeführten flüssigen Strom entgegenführt, (g) am Kopf der Kolonne einen mit Olefin und Hydroformylierungsprodukt angereicherten gasförmigen Strom abzieht und der weiteren Aufarbeitung zuführt, (h) am Sumpf dieser Kolonne einen flüssigen Strom abzieht, der weniger Hydroformylierungsprodukt und Olefin als der am Kopf der Kolonne aufgegebene flüssige Strom enthält, und (i) diesen flüssigen Strom ganz oder teilweise wieder in den Hydroformylierungsreaktor zurückführt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estonia	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur Aufarbeitung eines flüssigen Hydroformylierungsaus-
trags

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung eines im wesentlichen flüssigen, Aldehyd und nicht umgesetzte Olefine enthaltenden Austrags aus einem Hydroformylierungsreaktor 10 aus der mit Hilfe eines homogen im Reaktionsmedium gelösten phosphorhaltigen Rhodium-Katalysators katalysierten Niederdruck-hydroformylierung bei 50 bis 150°C und 2 bis 30 bar von C₂- bis C₂₀-Olefinen oder Olefingemischen, die verschiedene Isomere der betreffenden Olefine enthalten.

15 Die Hydroformylierung von Olefinen zu den entsprechenden Aldehyden ist von enormer wirtschaftlicher Bedeutung, da die auf diesem Wege hergestellten Aldehyde wiederum Ausgangsmaterial für eine Vielzahl großtechnischer Produkte, wie Lösungsmittel oder 20 Weichmacheralkohole sind. Dementsprechend werden Hydroformylierungsverfahren weltweit stark beforscht, um weitere wirtschaftliche Verbesserungen, beispielsweise bei der Energiebilanz des Verfahrens, zur Erhöhung von dessen Selektivität und zur Schonung des homogenen Rhodiumkatalysators zu erzielen.

25 Für die Hydroformylierung von C₂- bis C₂₀-Olefinen zu den entsprechenden Aldehyden wird im allgemeinen das sogenannten Flüssigaus-tragsverfahren (US-A 4 148 830, EP-A 16286) angewandt, bei dem der im wesentlichen, bis auf das im Überschuß zur Hydroformy- 30 lierung eingesetzte Synthesegas, flüssige Austrag aus dem Hydro-formylierungsreaktor in ein Entspannungsgefäß entspannt wird, wo-bei, infolge der Druckerniedrigung, der Austrag in eine flüssige, den Katalysator, Lösungsmittel, hochsiedende Nebenprodukte und geringere Menge an Aldehyd und nicht umgesetztem Olefin enthal- 35 tende flüssige Phase und eine neben dem überschüssigen Synthese-gas den Hauptteil des gebildeten Aldehyds und des nicht umgesetz-ten Olefins enthaltende Gasphase aufgetrennt wird. Die flüssige Phase wird dann als Rückführstrom wieder in den Reaktor geleitet und die Gasphase abgezogen, das Synthesegas daraus abgetrennt und 40 anschließend destillativ in Aldehyd und Olefine aufgetrennt. Der flüssige Rückführstrom enthält, verglichen mit dem aus dem Ent-spannungsbehälter abgezogenen Gasstrom, zwar geringe, aber für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens nicht vernachlässigbare Mengen an Aldehyd und Olefin. Abgesehen davon, daß es unwirt- 45 schaftlich ist, auf diese Weise ständig eine bestimmte Aldehyd-menge im Kreis zu fahren, neigt der rückgeführte Aldehyd unter den Hydroformylierungsbedingungen zur Bildung hochsiedender Kon-

densationsprodukte. Letztere sind zwar ein gutes Lösungsmittel für die Hydroformylierung, doch ist man aus Gründen der Wirtschaftlichkeit bestrebt, die Neubildung solch hochsiedender Nebenprodukte in engen Grenzen zu halten. Nachteilig kann auch die Rückführung von im flüssigen Rückführstrom gelösten Restmengen an Olefin sein, und zwar dann, wenn als Ausgangsstoff für die Hydroformylierung nicht ein reines Olefin verwendet wird, sondern ein neben dem umzusetzenden Olefin noch andere isomere Olefine und gesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltendes Kohlenwasserstoffgemisch. Hierbei kann es zur unerwünschten Aufpegelung solcher Olefine, die wiederum die Bildung unerwünschter Nebenprodukte zur Folge haben kann, und im weiteren zur Anreicherung solcher Nebenprodukte im Reaktor kommen.

Aus den vorgenannten Gründen wäre es zweckmäßig, die im Entspannungsgefäß abgeschiedene flüssige Phase vor Rückführung in den Hydroformylierungsreaktor zur Abtrennung von Restmengen an Aldehyd oder Olefin zu destillieren. Eine solche Verfahrensweise ist jedoch unwirtschaftlich, da bei der Destillation der flüssigen Phase aus dem Entspannungsgefäß diese stark aufgeheizt werden muß. Vor der Rückführung in den Hydroformylierungsreaktor müßte die so aufgeheizte flüssige Phase wieder abgekühlt werden, da andernfalls durch die im Hydroformylierungsreaktor freigesetzte Reaktionswärme die Temperatur im Hydroformylierungsreaktor auf zu hohe Werte ansteigen würde. Somit wäre ein solches Verfahren von der Energiebilanz her betrachtet sehr ungünstig.

Im Stand der Technik (EP-A 404 193, EP-A 484 976) wird die im Entspannungsbehälter abgetrennte flüssige Phase als Absorptionsmittel für diejenigen nicht umgesetzten Olefine verwendet, welche im Entspannungsbehälter in die Gasphase übergehen. Hierzu wird die Gasphase in einer Absorptionskolonne durch die gekühlte oder maximal auf derselben Temperatur wie im Entspannungsbehälter befindliche Flüssigphase geleitet und die in diesem Gasstrom enthaltenen Olefine ganz oder teilweise in dieser Flüssigphase absorbiert. Die so mit den Olefinen beladene Flüssigphase wird dann entweder wieder direkt in den Hydroformylierungsreaktor zurückgeführt oder in einer separaten Desorptionsvorrichtung von den Olefinen befreit. Diese Verfahren sind aus den zuvor genannten Gründen insbesondere dann nachteilig, wenn als Ausgangsmaterial ein Olefingemisch aus isomeren Olefinen eingesetzt wird.

Der vorliegenden Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde ein wirtschaftliches Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen, insbesondere von den Olefingemischen, wie sie beispielsweise als Raffinat II nach Abtrennung darin enthaltenen 1,3-Butadiens und Isobutens aus Steamcrackern in der Technik erhalten werden, zu

finden, bei dem die obengenannten Nachteile bei der weiteren Aufarbeitung des Flüssigaustrags aus dem Hydroformylierungsreaktor vermieden werden.

- 5 Dementsprechend wurde ein Verfahren zur Aufarbeitung eines im wesentlichen flüssigen, Aldehyde und nicht umgesetzte Olefine enthaltenden Austrags aus einem Hydroformylierungsreaktor aus der mit Hilfe eines homogen im Reaktionsmedium gelösten, phosphorhaltigen Rhodium-Katalysators katalysierten Niederdruckhydroformylierung bei 50 bis 150°C und 2 bis 30 bar von C₂- bis C₂₀-Olefinen oder Olefingemischen, die verschiedene Isomere der betreffenden Olefine enthalten, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man
- 10 15 a) den flüssige und gasförmige Bestandteile enthaltenden Hydroformylierungsaustausch, der außer dem Katalysator, im wesentlichen das Hydroformylierungsprodukt, höher als das Hydroformylierungsprodukt siedende Nebenprodukte, nicht umgesetztes Olefin und gesättigte Kohlenwasserstoffe und nicht umgesetztes Synthesegas enthält, in ein Entspannungsgefäß entspannt,
- b) bei der Entspannung den Druck und die Temperatur soweit absenkt, daß eine im wesentlichen den Katalysator, höher als das Hydroformylierungsprodukt siedende Nebenprodukte und Restmengen an Hydroformylierungsprodukt und nicht umgesetztem Olefin enthaltende flüssige Phase und eine im wesentlichen das Hydroformylierungsprodukt, nicht umgesetztes Olefin und gesättigte Kohlenwasserstoffe und nicht umgesetztes Synthesegas enthaltende Gasphase entsteht,
- 20 25 c) aus der so erhaltenen flüssigen Phase einen flüssigen Strom und der so erhaltenen Gasphase einen gasförmigen Strom abzieht,
- 30 35 d) den flüssigen Strom anschließend auf eine höhere Temperatur als die im Entspannungsgefäß herrschende Temperatur erhitzt,
- e) den erhitzten flüssigen Strom in flüssiger Form in den Kopfteil oder den oberen Teil einer Kolonne leitet,
- 40 45 f) im Sumpf oder im unteren Teil dieser Kolonne den aus dem Entspannungsgefäß abgezogenen gasförmigen Strom einleitet und dem im Kopfteil oder oberen Teil dieser Kolonne eingeführten flüssigen Strom entgegenführt,

- g) am Kopf der Kolonne einen mit Olefin und Hydroformylierungsprodukt angereicherten gasförmigen Strom abzieht und der weiteren Aufarbeitung zuführt,
- 5 h) am Sumpf dieser Kolonne einen flüssigen Strom abzieht, der weniger Hydroformylierungsprodukt und Olefin als der im Kopfteil oder oberen Teil der Kolonne aufgegebene flüssige Strom enthält, und
- 10 i) diesen flüssigen Strom ganz oder teilweise wieder in den Hydroformylierungsreaktor zurückgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Folgenden unter Zuhilfenahme der beigefügten Zeichnung unter Verwendung der darin angegebenen Bezugszeichen erläutert. Die Zeichnung ist ein allein der Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens dienendes, rein schematisches Verfahrensfließbild, in dem, aus Gründen der Übersichtlichkeit, nur die für die Erläuterung des Verfahrens notwendigen Vorrichtungen eingezeichnet sind, wohingegen andere für die Durchführung des Verfahrens notwendige und selbstverständliche Vorrichtungen, wie Pumpen, zusätzliche Ventile, Relais usw. in der Zeichnung weggelassen wurden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird der im wesentlichen flüssige Austrag aus dem Hydroformylierungsreaktor, der im allgemeinen eine Temperatur von 50 bis 150°C, vorzugsweise 80 bis 110°C, hat und unter einem Druck von im allgemeinen 2 bis 30 bar, vorzugsweise 10 bis 25 bar, steht, über Leitung 1 mittels eines Ventils 2 in ein Entspannungsgefäß 3 entspannt.

30

Bei der angegebenen Temperatur und dem angegebenen Druck ist das im Überschuß zur Hydroformylierung eingesetzte Synthesegas - ein Kohlenmonoxid/Wasserstoff-Gemisch mit einem CO/H₂-Molverhältnis von im allgemeinen 20/80 bis 80/20, vorzugsweise von 40/60 bis 35 60/40 - gasförmig und als solches größtenteils in Form feiner Gasblasen im ansonsten flüssigen Austrag aus der Hydroformylierungsreaktion suspendiert. Ein geringerer Teil des nicht umgesetzten Synthesegases ist unter diesen Bedingungen im flüssigen Austrag gelöst.

40

Der flüssige Teil des Austrags aus der Hydroformylierungsreaktion enthält als wesentliche Bestandteile den Rhodium-Katalysator, das Hydroformylierungsprodukt, also den oder die aus dem eingesetzten Olefin oder Olefingemisch erzeugten Aldehyde, höher als das Hydroformylierungsprodukt siedende Kondensationsprodukte dieser Aldehyde, wie sie als Nebenprodukt im Zuge der Hydroformylierung entstehen und deren Zusammensetzung und Bildungsweise beispiel-

haft für Kondensationsprodukte des Butyraldehyds in US-A 4 158 830 erläutert wird, oder wie sie von vornherein dem Hydroformylierungsreaktor als Lösungsmittel für die Hydroformylierungsreaktion zugeführt werden, nicht umgesetztes Olefin oder 5 nicht umgesetzte Olefine und gegebenenfalls, nicht umgesetzte, weil unreaktive, gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Die Kohlenwasserstoffe können mit dem zur Hydroformylierung verwendeten Ausgangsmaterial in den Hydroformylierungsreaktor einge-10 schleppt worden sein, teilweise können sie in einer simultan zur Hydroformylierung ablaufenden Nebenreaktion, nämlich der Hydrierung der Olefine, im Hydroformylierungsreaktor gebildet worden sein.

15 Der im Hydroformylierungsaustausch enthaltene Rhodium-Katalysator ist ein homogen im Reaktionsmedium der Hydroformylierungsreaktion löslicher Komplex mit einer oder mehreren Organophosphorverbin-
dung(en) als Liganden. Beispielhaft für solche Liganden seien Phosphin-Liganden aus der Klasse der Triarylphosphine, C₁-C₆-Al-
20 kyldiarylphosphine oder Arylalkyldiphosphine, wie Cyclohexyldi-
phenylphosphin, Hexyldiphenylphosphin, Tritolyphosphin, Tetra-
phenyldiphosphinomethan, 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan,
1,3-Bis(diphenylphosphino)propan, 1,4-Bis(diphenylphos-
phino)butan, insbesondere Triphenylphosphin, sowie die in
25 EP-A 279 018, EP-A 311 619, WO 90/06810 und EP-A 71281 beschrie-
benen Bisphosphin-Liganden, oder sterisch gehinderte Phosphit-Li-
ganden, wie die in US-A 4 668 651, US-A 4 748 261,
US-A 4 769 498, US-A 4 774 361, US-A 4 835 299, US-A 4 885 401,
US-A 5 059 710, US-A 5 113 022, US-A 5 179 055, US-A 5 260 491,
30 US-A 5 264 616, US-A 5 288 918, US-A 5 360 938, EP-A 472 071 und
EP-A 518 241 beschriebenen, chelatisierenden Phosphitliganden so-
wie mit jeweils 1 oder 2 Isopropyl- und/oder tert. Butylgruppen
an den Phenylringen, vorzugsweise in ortho-Position zur Phosphi-
testergruppierung, substituierte Triphenylphosphite genannt. Da
35 die vorgenannten Liganden bezüglich des Rhodiums im allgemeinen
in einem 10 bis 1000-fachen, vorzugsweise 50 bis 500-fachen mola-
ren Überschuß eingesetzt werden und ein solcher Überschuß des Li-
ganden bezüglich des Rhodiums für die Aktivität, Selektivität und
Stabilität des Rhodium-Katalysators von Bedeutung ist, wird für
40 die Zwecke dieser Anmeldung aus Gründen der Vereinfachung die
Mischung aus dem Rhodium-Komplex mit dem Liganden und dem freien
Liganden als "Rhodium-Katalysator" oder "Katalysator" bezeichnet.

Die voranstehenden Darlegungen zum Hydroformylierungsverfahren
45 und dem dazu verwendeten Rhodium-Katalysator, dienen dazu, das
erfindungsgemäße Verfahren erläuternd in seinen technischen
Gesamtzusammenhang zu stellen. Es sei an dieser Stelle betont,

daß die dem erfindungsgemäßen Verfahren vorausgehende Hydroformylierung nach an sich bekannten und gebräuchlichen Hydroformylieungsverfahren mit Flüssigaustrag des Standes der Technik, beispielsweise nach den Verfahren gemäß US-A 4 148 830,
5 EP-A 16 286, EP-A 188 246 oder EP-A 423 769 durchgeführt werden kann und in ihrer individuellen Ausgestaltung nicht Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist.

Durch die Entspannung des im wesentlichen flüssigen Hydroformylierungsaustrags ins Entspannungsgefäß 3 wird die Trennung des im wesentlichen flüssigen Hydroformylierungsaustrags in eine im wesentlichen den Katalysator, höher als das Hydroformylierungsprodukt siedende Nebenprodukte der Hydroformylierungsreaktion, Restmengen an Olefin und Hydroformylierungsprodukt und falls ein zu 15 sätzliches hochsiedendes Lösungsmittel bei der Hydroformylierung verwendet wurde, dieses Lösungsmittel enthaltende flüssige Phase und in eine im wesentlichen den Hauptteil des Hydroformylierungsprodukts, den Hauptteil des nicht umgesetzten Olefins, gesättigte Kohlenwasserstoffe und nicht umgesetztes Synthesegas enthaltende 20 Gasphase bewirkt. Da die je nach dem eingesetzten olefinischen Ausgangsmaterial erzeugten Hydroformylierungsprodukte, Aldehyde oder Gemische aus geradkettigen (n) oder verzweigten (iso) Aldehyden, einen unterschiedlichen Dampfdruck haben, versteht es sich für den Fachmann von selbst, daß der Druck und die 25 Temperatur im Entspannungsgefäß unter Berücksichtigung des Dampfdrucks des jeweils vorliegenden Hydroformylierungsproduktes einzustellen sind, so daß der Hauptteil des Hydroformylierungsproduktes bei der Entspannung des flüssigen Hydroformylierungsaustrags ins Entspannungsgefäß aus der flüssigen Phase in die Gas- 30 phase übergeht.

Im allgemeinen werden der Druck und die Temperatur im Entspannungsgefäß so eingestellt, daß die im Entspannungsgefäß abgeschiedene flüssige Phase im allgemeinen nicht mehr als 10 bis 35 30 Gew.% Hydroformylierungsprodukt und im allgemeinen nicht mehr als 0,1 bis 10 Gew.-% Olefin oder Olefine enthält. Ein vollständiger Übergang des Hydroformylierungsprodukts und der nicht umgesetzten Olefine in die Gasphase im Entspannungsgefäß ist im allgemeinen mit wirtschaftlich vertretbarem Aufwand nicht durch- 40 führbar. Um eine solche Verteilung des Hydroformylierungsprodukts und der nicht umgesetzten Olefine zwischen der Gasphase und der flüssigen Phase im Entspannungsgefäß zu erzielen, ist bei der Einstellung der Druck- und Temperaturverhältnisse im Entspannungsgefäß der Dampfdruck des betreffenden Hydroformylierungsprodukts zu berücksichtigen: Beispielsweise wird bei der Aufarbeitung des flüssigen Austrags aus der Hydroformylierung von Raffinat II - einem Gemisch aus 1-Buten, 2-Butenen und Butanen, wie es

nach Entfernung des darin enthaltenen 1,3-Butadiens und Isobüdens erhalten wird - der neben den nicht umgesetzten Olefinen und Kohlenwasserstoffen n-Valeraldehyd und Isovaleraldehyd als Hydroformylierungsprodukt enthält, der Hydroformylierungsaustrag in das
5 Entspannungsgemäß auf einen Druck von im allgemeinen 1 bis 5 bar, vorzugsweise 1 bis 3 bar, entspannt, wobei sich im Entspannungsgefäß, durch die Druckabsenkung und Verdampfung der betreffenden Komponenten eine Temperatur von im allgemeinen 50 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 90°C, einstellt.

10

Die im Entspannungsgefäß 3 abgeschiedene flüssige Phase wird als flüssiger Strom aus dem Entspannungsgefäß über Leitung 15 abgezogen und dieser beispielsweise mittels eines Durchlauferhitzers oder Wärmetauschers 4 auf eine Temperatur erhitzt, die im allgemeinen um 10 bis 80°C, vorzugsweise 20 bis 30°C, über der Temperatur der flüssigen Phase im Entspannungsgefäß 3 liegt. Grundsätzlich ist es auch möglich, die im Entspannungsgefäß abgeschiedene flüssige Phase durch eine im oder am Entspannungsgefäß installierte Heizvorrichtung auf eine um die oben angegebene 20 Temperaturdifferenz höhere Temperatur als die Temperatur zu erhitzen, bei der die flüssige Phase ohne Beheizung des Entspannungsgefäßes im Entspannungsgefäß abgeschieden würde. Vorteilhaft wird aber der aus dem Entspannungsgefäß abgezogene flüssige Strom auf die gewünschte Temperatur erhitzt.

25

Der so aufgeheizte, flüssige Strom aus dem Entspannungsbehälter wird über Leitung 16 dem Kopfteil oder oberen Teil einer Kolonne 5 zugeführt, die vorteilhaft mit Füllkörpern, wie Raschig-Ringen, Spiralen oder Sattelkörpern, oder Packungen oder Einbauten, wie Rieselböden, zwecks Schaffung einer großen Oberfläche in der Kolonne bestückt ist, und im Gegenstrom dem im unteren Teil der Kolonne 5 über Leitung 6 eingeführten, aus dem oberen Teil des Entspannungsgefäßes 3 abgezogenen Gasstrom, bestehend aus der im Entspannungsgefäß gebildeten Gasphase, entgegengeführt. Beim innigen Kontakt des Gasstroms mit dem aufgeheizten flüssigen Strom, begünstigt durch die in der Kolonne vorliegende große Oberfläche, werden die im flüssigen Strom vorhandenen Restmengen an Hydroformylierungsprodukt und nicht umgesetztem Olefin in den Gasstrom transferiert, so daß der am Kopf der Kolonne 5 über Leitung 7 abgeführte Gasstrom im Vergleich zu dem am unteren Ende der Kolonne eingeführten Gasstrom an Hydroformylierungsprodukt und nicht umgesetztem Olefin angereichert, hingegen der am Sumpf der Kolonne 5 über Leitung 8 verlassende flüssige Strom, verglichen mit dem im Kopfteil oder oberen Teil der Kolonne 5 aufgegebenen flüssigen Strom, weniger Hydroformylierungsprodukt und nicht umgesetztes Olefin enthält.

Dieses Ergebnis ist sehr überraschend und unerwartet, da der im unteren Teil der Kolonne eingeführte Gasstrom bereits den größten Teil des im flüssigen Hydroformylierungsaustrag enthaltenen Hydroformylierungsprodukts und nicht umgesetzten Olefins enthält, 5 nämlich denjenigen, der im Entspannungsgefäß in die Gasphase überführt worden ist. Aufgrund des hohen Gehalts an Hydroformylierungsprodukt und nicht umgesetztem Olefin in dem am unteren Ende der Kolonne 5 eingeführten Gasstrom und dem geringen Gehalt an Hydroformylierungsprodukt und nicht umgesetztem Olefin in dem 10 im Kopfteil oder oberen Teil der Kolonne 5 aufgegebenen flüssigen Strom, war zu erwarten, daß das im Gasstrom in hoher Konzentration vorliegende Hydroformylierungsprodukt und nicht umgesetzte Olefin, vom flüssigen Strom unter Ausbildung eines Gleichgewichts absorbiert wird.

15

Der die Kolonne 5 am Sumpf über Leitung 8 verlassende, an Hydroformylierungsprodukt und nicht umgesetztem Olefin abgereicherte Flüssigkeitsstrom, der im wesentlichen aus dem Katalysator und höher als das Hydroformylierungsprodukt siedenden Nebenprodukten 20 der Hydroformylierungsreaktion und gegebenenfalls ein zusätzlich zur Hydroformylierung verwendetes, hochsiedendes Lösungsmittel enthalten kann, wird ganz oder teilweise wieder in den Hydroformylierungsreaktor (nicht in der Zeichnung eingezeichnet) zurückgeführt. Zweckmäßigerweise wird in der Regel aus diesem flüssigen 25 Rückführstrom, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein Teilstrom zwecks Ausschleusung von verbrauchtem Katalysator abgezweigt (nicht in der Zeichnung eingezeichnet). Der Abreicherungsfaktor, also das Verhältnis aus der Konzentration des Hydroformylierungsprodukts in dem der Kolonne 5 aufgegebenen flüssigen 30 Strom zur Konzentration des Hydroformylierungsprodukts in dem am Sumpf der Kolonne 5 abgezogenen flüssigen Strom beträgt im allgemeinen 1,01 bis 3.

Der am Kopf der Kolonne 5 über Leitung 7 abgezogene, mit dem Hydroformylierungsprodukt und nicht umgesetztem Olefin angereicherte Gasstrom, der als zusätzliche nennenswerte Bestandteile gesättigte Kohlenwasserstoffe und nicht umgesetztes Synthesegas enthält, wird zweckmäßigerverweise zur weiteren Aufarbeitung einem Kondensator 11 zugeführt, in dem seine höhersiedenen Bestandteile 40 - das Hydroformylierungsprodukt, nicht umgesetztes Olefin, gesättigte Kohlenwasserstoffe - durch Kondensation vom nicht umgesetzten Synthesegas abgetrennt werden.

Das so abgetrennte, über Leitung 12 abgeführt, nicht umgesetzte 45 Synthesegas kann gewünschtenfalls, nach Kompression auf den Druck der Hydroformylierungsreaktion, wieder in den Hydroformylierungsreaktor zurückgeführt werden. Es kann gewünschtenfalls zusätzlich

frisches Synthesegas oder das über Leitung 12 abgeführt, nicht umgesetzte Synthesegas über Leitung 9 bzw. 10 in den unteren Teil der Kolonne eingeleitet werden, bevor dieses vollständig oder als Teilstrom, nach Abtrennung der kondensierbaren Bestandteile, dem 5 Hydroformylierungsreaktor zugeführt wird. Eine solche zusätzliche Maßnahme ist für den erfolgreichen Betrieb des erfindungsgemäßen Verfahrens aber nicht notwendig.

Die im Kondensator 11 abgeschiedenen kondensierbaren Bestandteile 10 des aus der Kolonne 5 über Leitung 7 abgeföhrten Gasstroms - im wesentlichen aus dem Hydroformylierungsprodukt, nicht umgesetztem Olefin und gesättigten Kohlenwasserstoffen zusammengesetzt - werden über Leitung 13 einer in der Zeichnung nur sinnbildlich dargestellten Destillationsanlage 14, die aus mehreren Destilla- 15 tionsanlagen bestehen kann, eingeleitet und in seine einzelnen Bestandteile zerlegt, die anschließend der weiteren Verarbeitung zu anderen Wertprodukten zugeführt werden können. Die Durchfüh- 20 rung dieser Destillation kann nach an sich herkömmlichen Verfah- ren des Standes der Technik erfolgen und ist in ihrer individuel- len Ausgestaltung nicht Gegenstand des erfindungsgemäßen Verfah- rens.

Das erfindungsgemäße Aufarbeitungsverfahren eignet sich grund- 25 sätzlich für die Aufarbeitung von Flüssigausträgen aus der Rhodi- um-katalysierten Hydroformylierung von Olefinen, die aufgrund ih- rer Stoffeigenschaften und aufgrund der Stoffeigenschaften der daraus gebildeten Hydroformylierungsprodukte für den Einsatz in einem Hydroformylierungsverfahren mit flüssigem Austrag der Hy- droformylierungsmischung geeignet sind. Im allgemeinen sind dies 30 C₂- bis C₂₀-Olefine. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Aufar- beitungsverfahren bei der Aufarbeitung flüssiger Hydroformylie- rungausträge aus der Hydroformylierung von C₂- bis C₁₀-Olefinen und besonders bevorzugt von C₂- bis C₅-Olefinen, vorzugsweise Monoolefinen, angewandt. Die eingesetzten Olefine können 35 unsubstituiert sein oder mit 1 bis 2, vorzugsweise einem, unter den Hydroformylierungsbedingungen inerten Substituenten, beispielsweise einer Estergruppe, Nitrilgruppe, Alkoxygruppe oder Hydroxygruppe substituiert sein.

40 Wird als Rhodium-Katalysator für die Hydroformylierung ein Kom- plex des Rhodiums mit einem Phosphin-Liganden eingesetzt, wird im allgemeinen unter den bereits erwähnten Bedingungen der Hydrofor- mylierungsreaktion praktisch nur das 1-Buten zu n- und iso-Valer- aldehyd hydroformyliert. Wird hingegen im Hydroformylierungsver- 45 fahren als Rhodium-Katalysator ein Komplex des Rhodiums mit einem sterisch gehinderten Phosphit-Liganden verwendet, wird das 2-Bu-

10

ten im Hydroformylierungsreaktor in situ zu 1-Buten isomerisiert, welches dann zu n- und iso-Valeraldehyd hydroformyliert wird.

Der flüssige Austrag aus dem Hydroformylierungsreaktor wird dann 5 wie angegeben in das Entspannungsgefäß 3 entspannt, wobei sich eine flüssige Phase, die als wesentliche Bestandteile den Rhodium-Katalysator, höhersiedende Kondensationsprodukte des n- und iso-Valeraldehyds, gegebenenfalls ein weiteres Lösungsmittel, so- wie Restmengen an n- und iso-Valeraldehyd und Restmengen nicht 10 umgesetzter Butene, enthält und eine Gasphase, die als wesentliche Bestandteile den Hauptteil des bei der Hydroformylierung gebildeten n- und iso-Valeraldehyds, den Hauptteil der nicht umgesetzten Butene, nämlich das im Raffinat II in Spuren noch enthaltene Isobuten, je nach Art des in der Hydroformylierungsreaktion 15 verwendeten Rhodium-Katalysators gegebenenfalls das 2-Buten, und allenfalls geringe Mengen 1-Buten oder gegebenenfalls, abhängig vom Rhodium-Katalysator geringe Mengen 2-Buten, sowie verschiedenlei Butan-Isomere und nicht-umgesetztes Synthesegas enthält, bilden.

20

Aus der im Entspannungsgefäß 3 abgeschiedenen flüssigen Phase wird kontinuierlich über Leitung 15 ein flüssiger Strom abgezogen, dessen Temperatur in einem Wärmetauscher 4 vorzugsweise um 20 bis 80°C erhöht wird und der nach Passieren des Wärmetauschers 25 4 über Leitung 16 in den Kopfteil oder oberen Teil der Kolonne 5 aufgegeben wird. Aus der im Entspannungsbehälter 3 abgeschiedenen Gasphase wird ein kontinuierlicher Gasstrom über Leitung 6 abgezogen, der vorzugsweise ohne weitere Aufheizung in den Sumpf oder den unteren Teil der Kolonne 5 gepumpt und dem am Kopfteil oder 30 oberen Teil der Kolonne 5 aufgegebenen, flüssigen Strom entgegengeführt wird. Am Sumpf der Kolonne wird ein an Valeraldehyden angereicherter oder freier flüssiger Strom über Leitung 8 abgezogen, der den Rhodium-Katalysator und die höher siedenden Kondensationsprodukte der isomeren Valeraldehyde und gegebenenfalls 35 ein weiteres hochsiedendes Lösungsmittel enthält, und vollständig oder nach Ausschleusung eines Teilstroms zur Aufarbeitung verbrauchten Rhodium-Katalysators in den Hydroformylierungsreaktor zurückgeführt wird. Am Kopf der Kolonne 5 wird ein mit den Valeraldehyden und nicht umgesetzten Olefinen angereicherter Gasstrom 40 abgeführt und über Leitung 7 dem Kondensator 11 zugeführt, worin seine kondensierbaren Bestandteile, im wesentlichen n- und iso-Valeraldehyd, Isobuten, Butane, und je nach dem in der Hydroformylierung verwendeten Katalysator größere oder kleinere Mengen 2-Buten sowie Restmengen von 1-Buten, kondensiert und über Leitung 13 der destillativen Aufarbeitung zugeführt werden. Das im Kondensator 11 nicht kondensierbare, nicht umgesetzte Synthesegas 45 wird entweder vollständig oder teilweise nach Kompression über

11

Leitung 12 in den Hydroformylierungsreaktor zurückgeführt. Bei der destillativen Aufarbeitung des im Kondensator 11 erhaltenen flüssigen Kondensats werden zweckmäßigerweise zunächst die leichtflüchtigen Butene und Butane vom Valeraldehydgemisch abgetrennt und anschließend in die einzelnen Bestandteile Isobuten, gegebenenfalls 2-Butene, Buten-1 und Butane aufgetrennt. Das 2-Buten und die Restmengen an 1-Buten können zur Butendimerisierung und die Butane können als Einsatzstoff in einem Steamcracker verwendet werden. Das erhaltene n-/iso-Valeraldehydgemisch kann gewünschtenfalls in die einzelnen Isomere aufgetrennt werden oder als solches zur Herstellung des Weichmacheralkohols 2-Propylheptanol eingesetzt werden. Gewünschtenfalls können die bei der Destillation abgetrennten, gasförmigen Butene, also das Abgas des Verfahrens, über Leitung 10 vollständig oder als Teilstrom in die Kolonne 5 zurückgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht eine bessere und vollständigere Abtrennung der im flüssigen Hydroformylierungsaustrag enthaltenen Aldehyde von den anderen Bestandteilen auf wirtschaftlichere Weise als der bisherige Stand der Technik. Insbesondere ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren die Gewinnung der Hydroformylierungsprodukte aus dem flüssigen Hydroformylie rungsaustrag mit wesentlich niedrigerem Energieaufwand als bekannte Verfahren. Infolge der milden Bedingungen bei der erfindungsgemäßen Aufarbeitung des flüssigen Hydroformylierungsaustrags wird der Rhodium-Katalysator geschont und es bilden sich bei der Aufarbeitung weniger Nebenprodukte aus dem Hydroformylierungsprodukt, wodurch die Gesamtselektivität des Verfahrens und damit dessen Wirtschaftlichkeit erhöht werden.

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufarbeitung eines im wesentlichen flüssigen,
5 Aldehyde und nicht umgesetzte Olefine enthaltenden Austrags
aus einem Hydroformylierungsreaktor aus der mit Hilfe eines
homogen im Reaktionsmedium gelösten phosphorhaltigen Rhodium-
Katalysators katalysierten Niederdruckhydroformylierung bei
10 50 bis 150°C und 2 bis 30 bar von C₂- bis C₂₀-Olefinen oder
Olefingemischen, die verschiedene Isomere der betreffenden
Olefine enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man
- a. den flüssige und gasförmige Bestandteile enthaltenden Hy-
droformylierungsastrag, der außer dem Katalysator im we-
sentlichen das Hydroformylierungsprodukt, höher als das
Hydroformylierungsprodukt siedende Nebenprodukte, nicht
umgesetztes Olefin und gesättigte Kohlenwasserstoffe und
nicht umgesetztes Synthesegas enthält, in ein Entspan-
nungsgefäß entspannt,
20
- b. bei der Entspannung den Druck und die Temperatur soweit
absenkt, daß eine im wesentlichen den Katalysator, höher
als das Hydroformylierungsprodukt siedende Nebenprodukte
und Restmengen an Hydroformylierungsprodukt und nicht um-
gesetztem Olefin enthaltende flüssige Phase und eine im
25 wesentlichen das Hydroformylierungsprodukt, nicht umge-
setztes Olefin und gesättigte Kohlenwasserstoffe und
nicht umgesetztes Synthesegas enthaltende Gasphase ent-
steht,
- c. aus der so erhaltenen flüssigen Phase einen flüssigen
Strom und der so erhaltenen Gasphase einen gasförmigen
30 Strom abzieht,
- d. den flüssigen Strom anschließend auf eine höhere
Temperatur als die im Entspannungsgefäß herrschende
Temperatur erhitzt,
35
- e. den erhitzten flüssigen Strom in flüssiger Form in den
Kopfteil oder den oberen Teil einer Kolonne leitet,
40
- f. im Sumpf oder im unteren Teil dieser Kolonne den aus dem
Entspannungsgefäß abgezogenen gasförmigen Strom einleitet
und dem im Kopfteil oder oberen Teil dieser Kolonne ein-
45 geführten flüssigen Strom entgegenführt,

13

- g. am Kopf der Kolonne einen mit Olefin und Hydroformylierungsprodukt angereicherten gasförmigen Strom abzieht und der weiteren Aufarbeitung zuführt,
- 5 h. am Sumpf dieser Kolonne einen flüssigen Strom abzieht, der weniger Hydroformylierungsprodukt und Olefin als der im Kopfteil oder oberen Teil der Kolonne aufgegebene flüssige Strom enthält, und
- 10 i. diesen flüssigen Strom ganz oder teilweise wieder in den Hydroformylierungsreaktor zurückführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den aus dem Entspannungsgefäß abgezogenen flüssigen Strom auf eine um 10 bis 80°C höhere Temperatur als die im Entspannungsgefäß herrschende Temperatur erhitzt.
- 15 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, daß man als Olefin Ethylen einsetzt und Propionaldehyd erzeugt.
- 20 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, daß man als Olefin Propylen einsetzt und n- und iso-Butanal erzeugt.
- 25 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, daß man als Olefin 1-Buten oder ein 1-Buten enthaltendes Kohlenwasserstoffgemisch einsetzt und n- und iso-Valeraldehyd erzeugt.

30

35

40

45

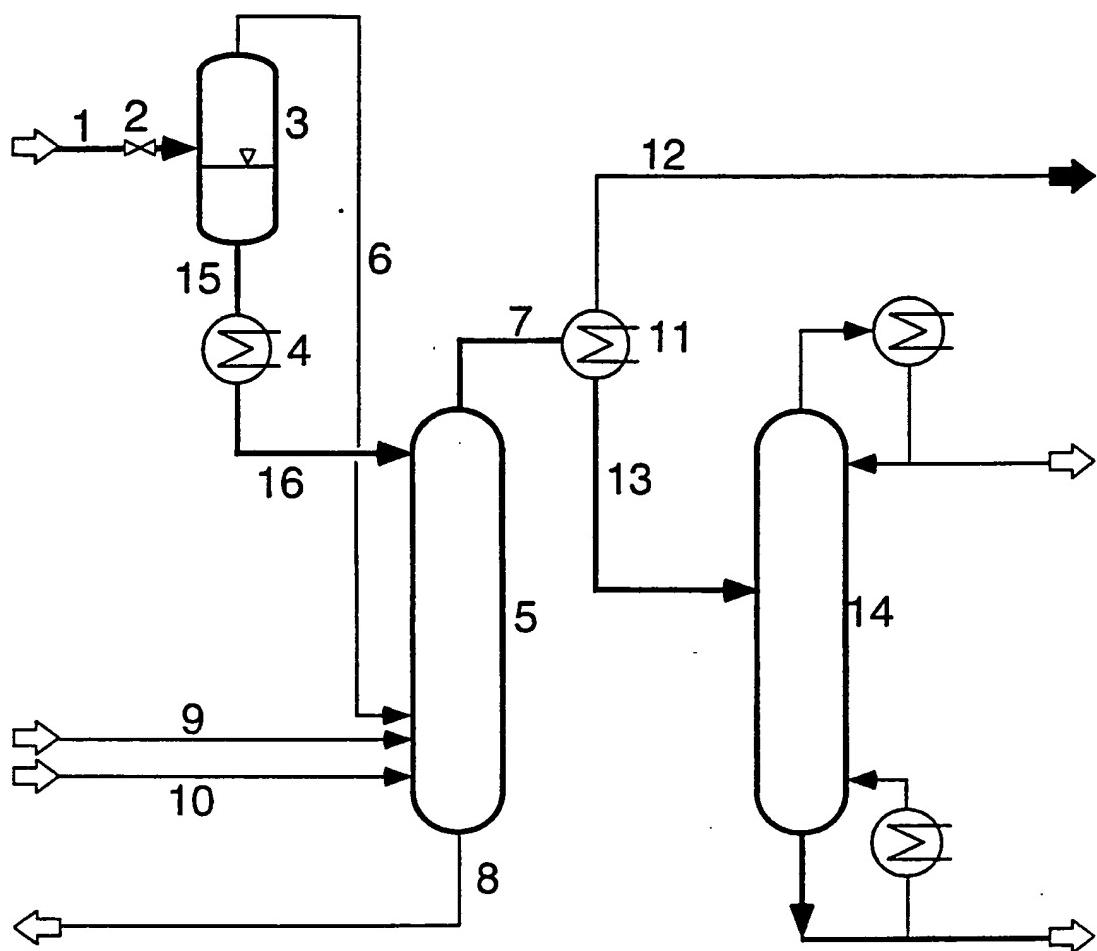


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/EP 96/03665

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07C45/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 404 193 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 27 December 1990 cited in the application see the whole document ---	1
A	US 3 455 091 A (HERBER HORST ET AL) 15 July 1969 see the whole document -----	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- '&' document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 December 1996	18.12.96
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Bonnevalle, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: 1 Application No
PCT/EP 96/03665

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0404193	27-12-90	US-A- 5001274 AU-B- 632140 AU-A- 5772090 CA-A- 2019688 CN-A,B 1049652 CN-A- 1091415 DE-D- 69005715 DE-T- 69005715 ES-T- 2047764 JP-A- 3101633 JP-B- 7047558 KR-B- 9506802 PL-B- 164156 SG-A- 133394 SU-A- 1833360	19-03-91 17-12-92 03-01-91 23-12-90 06-03-91 31-08-94 17-02-94 28-04-94 01-03-94 26-04-91 24-05-95 22-06-95 30-06-94 28-04-95 07-08-93
-----	-----	FR-A- 1545360 GB-A- 1195877	-----
US-A-3455091	15-07-69	-----	24-06-70
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. des Aktenzeichen
PCT/EP 96/03665

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
IPK 6 C07C45/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 404 193 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 27.Dezember 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1
A	US 3 455 091 A (HERBER HORST ET AL) 15.Juli 1969 siehe das ganze Dokument -----	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentsfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentsfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10.Dezember 1996

18.12.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bonnevalle, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interner des Aktenzeichen

PCT/EP 96/03665

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0404193	27-12-90	US-A- 5001274 AU-B- 632140 AU-A- 5772090 CA-A- 2019688 CN-A,B 1049652 CN-A- 1091415 DE-D- 69005715 DE-T- 69005715 ES-T- 2047764 JP-A- 3101633 JP-B- 7047558 KR-B- 9506802 PL-B- 164156 SG-A- 133394 SU-A- 1833360	19-03-91 17-12-92 03-01-91 23-12-90 06-03-91 31-08-94 17-02-94 28-04-94 01-03-94 26-04-91 24-05-95 22-06-95 30-06-94 28-04-95 07-08-93
US-A-3455091	15-07-69	FR-A- 1545360 GB-A- 1195877	24-06-70